

⑫ 公開特許公報(A) 平3-181462

⑤ Int. Cl.⁵C 07 D 213/75
A 01 N 47/18

識別記号

1 0 1 A

庁内整理番号

7019-4C
6779-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)8月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 N-(4-ピリジル)カーバメート誘導体およびそれを有効成分とする開花促進剤

⑯ 特 願 平1-317689

⑰ 出 願 平1(1989)12月8日

⑱ 発 明 者 小 西 憲 二 埼玉県上尾市小泉162-7
 ⑲ 発 明 者 小 林 賢 司 埼玉県鴻巣市ひばり野1-2-15
 ⑳ 発 明 者 二 谷 文 夫 埼玉県大宮市東新井710-50 9-306
 ㉑ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

明 細 書

1. 発明の名称

N-(4-ピリジル)カーバメート誘導体およびそれを有効成分とする開花促進剤

2. 特許請求の範囲

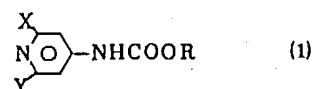
(1) 一般式



〔式中、Xはハロゲン原子を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を示し、RはC₁₋₈のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはハロゲン原子またはメチル基で置換されてもよいフェニル基を示す。〕

ただしXが塩素原子でありYが水素原子である場合、Rはn-プロピル基であることはない。〕で表わされるN-(4-ピリジル)カーバメート誘導体。

(2) 一般式



〔式中、Xはハロゲン原子を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を示し、RはC₁₋₈のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはハロゲン原子またはメチル基で置換されてもよいフェニル基を示す。〕

ただしXが塩素原子でありYが水素原子である場合、Rはn-プロピル基であることはない。〕で表わされるN-(4-ピリジル)カーバメート誘導体をも有効成分とする開花促進剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なN-(4-ピリジル)カーバメート誘導体およびそれを有効成分とする植物の開花促進剤に関する。

〔従来技術〕

従来から植物生長調節作用を有する薬剤とし

ては、ジベレリン、インドール酪酸、エスレル、ベンジルアデニン、イナベンフィドなど数多く知られており、発根促進剤、摘果剤、着果促進剤、倒伏防止剤などとして実用化されているが開花を誘導あるいは促進する薬剤は、まだあまり知られていない。

トリアジン系除草剤として知られているアトラジンに、アスパラガスの開花促進作用が見い出されてから〔Planta, 169, 289~291(1986)〕、特開昭63-5086号、8304号、特開平1-221369号、261307号に、アスパラガスの開花促進剤として、トリアジン誘導体が提案されており、また特開平1-213203号にはフェニルカーバメート誘導体が記載されている。〔発明が解決しようとする課題〕

植物の開花を促進することにより、収穫時までの期間が短縮することができたり、増収に結びつけることができる。また、アスパラガスなどの場合は、農業生産上有利な雄株の選抜に便し、増産、増収が可能となる。

あり、Yが水素原子である場合、Rはn-プロピル基であることはない。〕で表わされるN-(4-ピリジル)カーバメート誘導体およびそれを有効成分とする開花促進剤を提供するものである。

以下本発明について詳しく説明する。

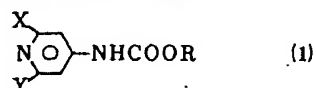
一般式(1)において、X,Yで示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられ、Rとしてはn-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、2-エチルブチル、1,4-ジメチルブチル、n-オクチル等C₃~の直鎖または分岐アルキル基、アリル、1-ブテニル等C₃~のアルケニル基、プロパルギル、ブチニル等のC₃~のアルキニル基、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロヘキシルエチル等C₃~のシクロアルキル基(なお本発明ではシクロアルキル置換アルキル基はシクロアルキル基に包含されるものとする。)、ベンジル、sec-フェネチル、フェネチル等のアラルキル基、

アトラジンには、開花したアスパラガス実生がのちに枯死してしまうという問題があることから、本発明者らは、植物の開花を促進する作用を有し、かつ植物の生育に悪影響を与えない物質につき鋭意探索を行った。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、下記式(1)で表わされる新規なN-(4-ピリジル)カーバメート誘導体を利用することにより、上記課題を解決することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

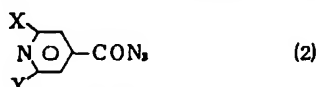
すなわち本発明は一般式



〔式中、Xはハロゲン原子を示し、Yは水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を示し、RはC₁~のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アラルキル基またはハロゲン原子またはメチル基で置換されてもよいフェニル基を示す。ただし、Xが塩素原子で

あるいはフルオロフェニル、トリル等ハロゲン原子またはメチル基で置換されてもよいフェニル基が挙げられる。

本発明の一般式(1)の化合物は、一般式



〔式中、X,Yは前記と同じ意味を有する。〕で表わされるイソニコチン酸アジド誘導体を、一般式



〔式中、Rは前記と同じ意味を有する。〕で表わされるアルコール類と反応させることにより得られる。

上記の製造法において、該反応の反応温度および反応時間は通常50℃~150℃の範囲、瞬時~5時間の範囲で行うことができる。

該反応に供せられる試剤の量は、一般式(2)のアジド誘導体1当量に対して一般式(3)で示されるアルコール類は1~2当量である。

上記反応においては溶媒は必ずしも必要ではなく、一般式(3)で表わされるアルコール類を過剰に用いて反応を行うことも可能であるが、通常は溶媒の存在下に行われる。

該反応に使用しうる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンシクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等またはそれらの混合溶媒があげられる。

反応終了後の反応液は、水洗した後、有機層を減圧濃縮することにより、さらに必要に応じて再結晶やカラムクロマトグラフィー等の精製を行うことにより、目的の本発明化合物を得ることができる。

前述のごとくして得られた本発明の式(1)で表

等があげられる。

また乳化剤または分散剤としては通常界面活性剤が使用され、たとえば高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤があげられる。

いずれの製剤もそのまま単独で利用できるのみならず、必要ならば他の農薬、例えば殺菌剤、植物生長調節剤と混合して使用することもできる。

本発明の開花促進剤は、活性成分を0.1～100重量%好ましくは0.1～70重量%の範囲が適当である。これらの混合活性成分の含有量は製剤の形態によって適当に変更できる。

本発明の開花促進剤のアスバラガスへの適用方法としては種子処理、土壌処理、茎葉処理等が考えられるが、種子浸漬処理が効果的である。

おされる新規化合物を使用する場合、単独あるいは2種以上を混合し水で低濃度に希釈して用いるかまたは通常用いられる農薬補助剤と混用して粉剤、顆粒剤、錠剤、固形剤、水和剤、乳剤あるいは水もしくは他の適当な希釈液を用いて水溶液、分散液、フロアブル液等の液剤の製剤形態にしてから用いることもできる。

ここに言う農薬補助剤としては担体(希釈剤)およびその他の補助剤たとえば^ば展着剤、乳化剤、固着剤、崩壊剤等をあげることができる。

液体担体としてはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、ブタノール、グリコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルナフタレン、シクロヘキサン、動植物油、脂肪酸、脂肪酸エステル等があげられる。

固体担体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、長石、石英、アルミナ

詳しくは、アスバラガスの種子を本促進剤の適当な希釈液に1～20日間浸漬し、その後通常の栽培条件、例えば土やパーミキュライト上に播種、育成すれば良い。希釈液は、本促進剤1重量部を前期の適当な農薬補助剤、1～1000重量部に溶解または混合したのち適当に水で希釈すれば得られる。もしくは一旦水和剤、乳剤等の適当な製剤としたのち水で希釈すれば良い。

〔発明の効果〕

本発明により前記式(1)であらわされる化合物を簡便な方法でしかも効率的に製造することができまた前記式(1)であらわされる化合物は植物に対し開花促進作用を示しその利用価値が高い。次にその例をあげれば、植物の種子に薬剤を処理することにより、植物の生育花芽形成を促進させる。特にアスバラガスを代表とするユリ科植物に効果が高い。また植物に対して極めて薬害が小さいことも特徴である。

〔実施例〕

以下に実施例をあげて本発明を説明する。

合成例 1.

イソプロピル N-(2,6-ジクロロ-4-ビリジル)カーバメート(化合物No 1)の合成

トルエン 50 ml 中に、2,6-ジクロロイソニコチン酸アジド 2.17 g (10 ミリモル) とイソプロピルアルコール 0.61 g (10 ミリモル) を加え、2 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、水にあげ酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後溶媒を減圧留去して粗結晶を得た。これをカラムクロマトグラフィーにより精製し、イソプロピル N-(2,6-ジクロロ-4-ビリジル)カーバメート 2.1 g (収率 84.3%) を得た。

m.p. 147.5 ~ 149.5 °C

合成例 2.

シクロペンチル N-(2-クロロ-4-ビリジル)カーバメート(化合物No 10)の合成

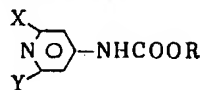
トルエン 30 ml 中に 2-クロロイソニコチン酸アジド 0.91 g (5 ミリモル) とシクロペンタノール 0.43 g (5 ミリモル) を加え、3 時間加熱

た。

m.p. 69 ~ 72 °C

合成例 1 ~ 3 の方法により合成された本発明化合物の代表的なものを第 1 表に示す。

第 1 表 化合物例および物性



化合物 No	X	Y	R	m.p.(°C) または n _D ²⁵
1	Cl	Cl	-CH(CH ₃) ₂	147.5~149.5
2	Cl	H	-(CH ₂) ₂ CH ₃	116~118
3	Cl	Cl	-(CH ₂) ₂ CH ₃	145~146
4	Br	H	-(CH ₂) ₂ CH ₃	
5	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ CH ₃	111~111.5
6	Cl	H	-CH ₂ -	158~159
7	Cl	Cl	-(CH ₂) ₄ CH ₃	15451

還流した。冷却後、反応液を水にあげ、酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製し、シクロペンチル N-(2-クロロ-4-ビリジル)カーバメート 1.13 g (収率 93.9%) を得た。

m.p. 159 ~ 160 °C

合成例 3.

n-アミル N-(2-クロロ-6-メチル-4-ビリジル)カーバメート(化合物No 14)の合成

トルエン 30 ml 中に、2-クロロ-6-メチルイソニコチン酸アジド 0.98 g (49.9 ミリモル) と n-アミルアルコール 0.45 g (51.1 ミリモル) を加え、2 時間加熱還流した。冷却後水にあげ、酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去し得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製して n-アミル N-(2-クロロ-6-メチル-4-ビリジル)カーバメート 1.02 g (収率 79.6%) を得

化合物 No	X	Y	R	m.p.(°C) または n _D ²⁵
8	Cl	H	-CH ₂ C≡CH	183~185
9	Cl	H	-CH ₂ CH=CH ₂	164~165
10	Cl	H		159~160
11	Cl	H		87~89
12	I	H		
13	Cl	Cl	-(CH ₂) ₇ CH ₃	63.5~64.5
14	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₄ CH ₃	69~72
15	Cl	H		72~74
16	Cl	H	-CH ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂	78~79
17	Cl	H		66~68
18	Cl	Cl		15411
19	Cl	H		168.5~170

化合物 No.	X	Y	R	m.p.(°C)またはn _D ²⁵
20	Cl	H	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	樹 脂 状
21	Cl	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	
22	Cl	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
23	Cl	CH ₃	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	
24	Br	H	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	96~97
25	Cl	Cl	$-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}$	
26	Cl	Cl	$-\text{CH}_2-\triangle$	
27	Cl	Cl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
28	Cl	Cl	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	91~94
29	Cl	Cl	$-\text{C}_6\text{H}_{10}$	
30	Cl	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\triangle$	
31	F	H	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	
32	F	H	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	165~166.5

以下に本発明の開花促進剤が優れた開花促進活性を有していることを試験例により説明する。

開花促進活性試験

直径9 cm、高さ7 cmのプラスチックカップに海砂を敷き詰めその上にアスパラガスの種子を一定量播種し、種子が浸る程度に各化合物(第1表記載)の水和剤、水希釈液100 ppmを15 ml注入した。処理後カップに蓋をして25℃の条件下に14日間置いた。

その後種子を取り出し、土を詰めたプラスチックポットに播種しガラス温室内で14日間栽培し開花株数を調査した。また処理区の発芽率(対無処理区比)および発芽生育後の生存株率も調査した。

尚、比較対照のため水のみで浸漬を行ったものおよびアトラジン100 ppm溶液に浸漬したものについても同様に試験した。

主な化合物の結果を第2表に示した。

第2表より明らかなように水浸漬ではまったく開花がみられないが化合物21では60%、化合

以下に本発明の製剤例について詳細に説明するが、添加物の種類及び混合比率はこれらのみに限定されることなく広い範囲で使用可能である。なお、部とあるのは重量部をあらわす。

製剤例 1. 乳 剤

化合物番号6、25部にキシレンとメチルナフタレンの混合物(1:1)50部をくわえて溶解し、さらにポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルとアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムの混合物(8:2)25部と混合することにより乳剤が得られる。

製剤例 2. 粉 剤

化合物番号7、10部にクレー90部を加え賦合粉碎することにより粉剤が得られる。

製剤例 3. 水和剤

化合物番号10、25部を珪藻土20部、カオリン47部の担体と混合し、さらにラウリル硫酸ナトリウムと2,2-ジナフチルメタンスルホン酸ナトリウムの混合物8部を均等に混合した後粉碎して微粉末とし水和剤を得る。

物26では55%と、各化合物にそれぞれ開花が認められた。またアトラジンは若干、開花が認められたが、その後80%の株が枯死し生存率20%であった。これに対し化合物6を始めとする各化合物処理の開花後の株はいずれも順調に生育した。

第2表

試験化合物	開花率(%)	発芽率(%)	生存株率(%)
化合物 6	45	100	100
化合物 7	37	100	100
化合物10	53	100	100
化合物11	39	90	100
化合物17	44	100	100
化合物21	60	100	100
化合物22	37	100	100
化合物26	55	100	100
化合物27	50	100	100
アトラジン	19	100	20
無処理区	0	100	100

特許出願人 日本化薬株式会社